

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tsunemi SUGIYAMA et al

SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: HEREWITH

FOR: TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. \_\_\_\_\_ Date Filed \_\_\_\_\_

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

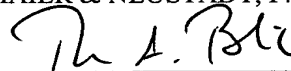
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-289090	October 1, 2002

The certified copy of the corresponding Convention Application:

- ☒ is submitted herewith.
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_  
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Richard L. Treanor

Registration No. 36,379

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Thomas A. Blinka, Ph.D.  
Registration No. 44,451

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月 1日  
Date of Application:

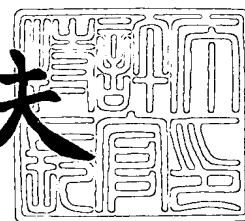
出願番号 特願2002-289090  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-289090]

出願人 株式会社リコー  
Applicant(s):

2003年 8月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3067671

【書類名】 特許願

【整理番号】 0205258

【提出日】 平成14年10月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【請求項の数】 14

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 杉山 恒心

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 山下 裕士

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 渡辺 陽一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 斉藤 拓也

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 高田 毅

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 鈴木 政則

【特許出願人】

    【識別番号】 000006747

    【氏名又は名称】 株式会社リコー

    【代表者】 桜井 正光



【代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶媒中にウレア結合し得る変性されたポリエステル系樹脂を含むトナー組成物を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、この分散液の溶媒を除去、洗浄して得られる、少なくとも着色剤を含むトナーであって、該着色剤は、予め少なくとも樹脂と顔料分散剤と共に混練されたマスターバッチとして添加されたものであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 前記マスターバッチ中の顔料分散剤の添加量が、着色剤に対し 1～30 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 前記マスターバッチに顔料分散助剤が添加されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 トナー中の着色剤の分散粒径が個数平均径で  $0.5\ \mu\text{m}$  以下であり、個数平均径が  $0.7\ \mu\text{m}$  以上の割合が 5 個数%以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 前記変性ポリエステル系樹脂 (i) と共に、変性されていないポリエステル系樹脂 (ii) を含有し、(i) と (ii) の重量比が 5/95～25/75であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 前記トナーが離型剤としてワックスを含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】 前記トナーのガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $40\sim70^\circ\text{C}$  であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 前記トナー粒子の体積平均粒径が  $4\sim8\ \mu\text{m}$  であり、体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_n$ ) との比 ( $D_v/D_n$ ) が 1.25 以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 前記トナー粒子の平均円形度が  $0.94\sim1.00$  であるこ

とを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 10】 前記樹脂微粒子の平均粒径が 5～500 nmであることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤。

【請求項 12】 請求項 1～10 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項 13】 請求項 1～10 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを収納したことを特徴とするトナー容器。

【請求項 14】 請求項 1～10 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを装填したことを特徴とするカラー画像形成装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、感光体表面に形成された静電荷像を顕像化する静電荷像現像用トナー、及び該トナーを含有する現像剤、該トナーを用いる画像形成方法、該トナーを収納したトナー容器、該トナーを装填した画像形成装置に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

電子写真装置や静電記録装置等においては、感光体上に形成された静電潜像にトナーを付着させ、それを転写材に転写し、次いで熱により転写材に定着させ、トナー画像を形成している。また、フルカラー画像形成は一般に黒、イエロー、マゼンタ、シアンの4色のトナーを用いて色の再現を行うものであり、各色について現像を行い、各トナー層を転写材上に重ね合わせたトナー像に加熱し、同時に定着することによって、フルカラー画像を得ている。

##### 【0003】

ところが、一般に印刷に見慣れたユーザーからすると、フルカラー複写機における画像は未だ満足できるレベルではなく、写真、印刷に迫る高精細性、高解像

度を満足するさらなる高画質化が求められており、電子写真画像の高画質化には小粒径で且つ狭い粒径分布を持つトナーを使用することが知られている。

#### 【0 0 0 4】

##### <トナー製造方法の従来技術>

従来の粉碎トナーは、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを溶融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉碎、分級することによりトナーを製造しており、このようなトナー製造法では、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとする、例えば、粒径  $5 \mu\text{m}$  以下の微粉と  $20 \mu\text{m}$  以上の粗粉を分級により除去しなければならず、収率が非常に低くなるという欠点がある。特にカラートナーの場合、粉碎法では、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼしてしまう。

#### 【0 0 0 5】

近年、これらの粉碎法における問題点を克服するために、湿式造粒法によるトナーの製造方法が提案され、実施されている。湿式造粒法によれば、従来の粉碎工程、練り工程を省くことができ、省エネルギー、生産時間の短縮、工程収率の向上等、コスト削減の寄与が大きく、さらに、トナー粒子を小粒径にすると同時に粒度分布も粉碎法に較べてシャープな分布にすることが容易で、高画質化への寄与も大きい。公知技術としては、例えば懸濁重合法、乳化重合法、ポリマー懸濁法などが知られている。

#### 【0 0 0 6】

懸濁重合法は、重合性単量体および重合開始剤と着色剤などのトナー組成物を、分散剤の存在する水系媒体中に懸濁した後、重合させることによってトナー粒子を得る方法である。この方法の問題点としては、使用できる原材料がスチレン-アクリル樹脂に限定されるため、特にフルカラートナーに好適なポリエステルを適用することができないこと、低温定着性と耐ホットオフセット性を両立させるための分子量分布の2山化や、微妙な制御が困難であること、得られる形状が球形であるためクリーニング不良が起こりやすいこと、などが挙げられる。

## 【0007】

乳化重合法は、重合性単量体と重合開始剤を界面活性剤を含有する水中に乳化して重合し、得られた微小粒子を凝集・融着させてトナー粒子を得る方法である。この方法は不定形の粒子を得ることができるため、クリーニング性においては懸濁重合トナーより優れる。しかし、懸濁重合法と同様にポリエステルの使用が難しく、分子量制御も困難であることに加え、界面活性剤が水洗浄工程を経ても表面だけでなく粒子内部にも多量に残存し、トナーの帯電の環境安定性を損ない、かつ帯電量分布を広げ、得られた画像の地汚れが不良となる。また、残存する界面活性剤により、感光体や帯電ローラ、現像ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまうなどの問題がある。

## 【0008】

ポリマー懸濁法は、結着樹脂としてのポリマーおよびトナー組成物を低沸点有機溶媒などの揮発性溶剤に分散、溶解させ、これを分散剤の存在する水系媒体中で乳化、液滴化した後に揮発性溶剤を除去するものであり、重合反応を伴わない水中造粒法である。この方法はポリエステルを使用できる点において優れるが、トナー組成物を溶剤に分散または溶解させる工程を含むため、高分子量、架橋型樹脂を使用することができず、定着特性の制御が充分にできないという問題がある。

## 【0009】

## &lt;顔料分散の従来技術&gt;

また、電子写真においてフルカラー画像を印刷並みに高画質化するためには、各トナーの色再現性が広いことが必要である。不具合無く上記目的を達成するには、透明性、耐光性、耐熱性に優れた着色剤をトナー中に高分散せしめることである。

## 【0010】

しかし、上記に挙げた湿式造粒法においては、混練粉碎法における混練工程のように、媒体の粘度が高く、強い剪断力でトナー材料を均一に混合させる工程がないため、着色剤の均一で細かい分散を達成するのが難しい。また、造粒工程の初期において均一分散したとしても、液体中での着色剤粒子は分散の安定性が悪



く、造粒工程において顔料が再凝集したり、トナー油滴と水との界面に偏在してしまうことが多い。顔料の凝集が大きいと色再現性や画像濃度が著しく悪く、また界面に偏在するとトナーの帯電性や安定性を損なうといった問題があった。

#### 【0011】

特開平11-231572号公報（特許文献1）においては、色材がシナジストと高分子分散剤とによって分散されているトナーが開示されており、顔料と高分子分散剤の相互作用を高めるために、顔料誘導体などをシナジストとして加えている。これにより顔料の分散性を向上させることができるが、液体中での分散を安定化するにはまだ不十分である。

#### 【0012】

##### 【特許文献1】

特開平11-231572号公報

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のごとき問題点を解決したものである。

すなわち、本発明の目的は、フルカラー複写機において、従来の粉碎トナーで必要であった分級工程を省略することが可能であり、且つクリーニング性を満足し、高解像度、階調性に優れた高画像品質への寄与が大きい小粒径及び狭粒径分布を有し、着色剤の分散性が良好であり、着色力が高く、高画像濃度が得られ、彩度が高く透明性に優れ、耐光性に優れ退色せず、長期に渡り帯電性が安定して得られる静電荷像現像用トナーを提供するものである。

また本発明の目的は、上記トナーを含有する一成分系或いは二成分系現像剤、該トナーを用いる画像形成方法、該トナーを収納したトナー容器、及び該トナーを装填した画像形成装置を提供するものである。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記（1）～（14）が提供される。

（1）有機溶媒中にウレア結合し得る変性されたポリエステル系樹脂を含むトナー組成物を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体

中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、この分散液の溶媒を除去、洗浄して得られる、少なくとも着色剤を含むトナーであって、該着色剤は、予め少なくとも樹脂と顔料分散剤と共に混練されたマスターバッチとして添加されたものであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2) 上記マスターバッチ中の顔料分散剤の添加量が、着色剤に対し 1～30 重量%であることを特徴とする上記(1)に記載の静電荷像現像用トナー。

(3) 上記マスターバッチに顔料分散助剤が添加されていることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の静電荷像現像用トナー。

(4) トナー中の着色剤の分散粒径が個数平均径で  $0.5\mu\text{m}$  以下であり、個数平均径が  $0.7\mu\text{m}$  以上の割合が 5 個数%以下であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(5) 上記変性ポリエステル系樹脂(i)と共に、変性されていないポリエステル系樹脂(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比が 5/95～25/75であることを特徴とする上記(1)～(4)に記載の静電荷像現像用トナー。

(6) 上記トナーが離型剤としてワックスを含有することを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(7) 上記トナーのガラス転移点( $T_g$ )が  $40\sim 70^\circ\text{C}$ であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(8) 上記トナー粒子の体積平均粒径が  $4\sim 8\mu\text{m}$  であり、体積平均粒径( $D_v$ )と個数平均粒径( $D_n$ )との比( $D_v/D_n$ )が 1.25 以下であることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(9) 上記トナー粒子の平均円形度が  $0.94\sim 1.00$  であることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(10) 上記樹脂微粒子の平均粒径が  $5\sim 500\text{nm}$  であることを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(11) 上記(1)～(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤。

(12) 上記(1)～(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とするカラー画像形成方法。

(13) 上記(1)～(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを収納したことを特徴とするトナー容器。

(14) 上記(1)～(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを装填したことを特徴とするカラー画像形成装置。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

##### (トナー製造方法)

従来の湿式造粒法の利点は生かし、かつ従来の問題点を克服するトナー製造方法として、本発明者らは、有機溶媒中にウレア結合し得る変性されたポリエステル系樹脂を含むトナー組成物を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、この分散液の溶媒を除去、洗浄することによりトナーを得る方法を見出した。

#### 【0016】

本発明の優れるところは、従来の湿式造粒法トナーの特徴である小粒径・狭粒度分布を満足することに加え、ポリエステルを使用できること、造粒の過程においてポリエステルを重付加反応により結合(伸長)するため分子量制御が容易で、架橋させることも可能であること、ポリエステル鎖中に極性基であるウレア結合を有するため、顔料が吸着しやすく顔料の分散性を高めることが可能であること、トナー粒子形状を制御できること、などの諸特性を同時に満足できるところにある。

#### 【0017】

##### (変性ポリエステル系樹脂)

本発明において、ウレア結合し得る変性されたポリエステル系樹脂としてはイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)を用いることが好ましい。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(3)と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基お

よびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

#### 【0018】

ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど);アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど);脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど);ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど);上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物;上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール(1-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど);3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど);上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

#### 【0019】

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルキレ

ンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 4～20 のアルケニレンジカルボン酸および炭素数 8～20 の芳香族ジカルボン酸である。3 価以上のポリカルボン酸（2-2）としては、炭素数 9～20 の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸（2）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（1）と反応させてもよい。

#### 【0020】

ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の比率は、水酸基  $[\text{OH}]$  とカルボキシル基  $[\text{COOH}]$  の当量比  $[\text{OH}] / [\text{COOH}]$  として、通常  $2/1 \sim 1/1$ 、好ましくは  $1.5/1 \sim 1/1$ 、さらに好ましくは  $1.3/1 \sim 1.02/1$  である。

#### 【0021】

ポリイソシアネート（3）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート（ $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら 2 種以上の併用が挙げられる。

#### 【0022】

ポリイソシアネート（3）の比率は、イソシアネート基  $[\text{NCO}]$  と、水酸基を有するポリエステルの水酸基  $[\text{OH}]$  の当量比  $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$  として、通常  $5/1 \sim 1/1$ 、好ましくは  $4/1 \sim 1.2/1$ 、さらに好ましくは  $2.5$

／1～1.5／1である。[NCO]／[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のポリイソシアネート（3）構成成分の含有量は、通常0.5～40重量%、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは2～20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

#### 【0023】

イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5～3個、さらに好ましくは、平均1.8～2.5個である。1分子あたり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0024】

（伸長剤及び架橋剤）

本発明において、伸長剤及び／又は架橋剤としては、アミン類（B）を用いることが好ましい。

アミン類（B）としては、ジアミン（B1）、3価以上のポリアミン（B2）、アミノアルコール（B3）、アミノメルカプタン（B4）、アミノ酸（B5）、およびB1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）などが挙げられる。ジアミン（B1）としては、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど）；脂環式ジアミン（4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンスシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど）；および脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）などが挙げられる。3価以上のポリアミン（B2）としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール（B3）としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン（B4）としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタ

ンなどが挙げられる。アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1～B5のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、前記B1～B5のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

#### 【0025】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

#### 【0026】

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のイソシアネート基  $[\text{NCO}]$  と、アミン類 (B) 中のアミノ基  $[\text{NH}_x]$  の当量比  $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$  として、通常  $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは  $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは  $1.2/1 \sim 1/1.2$  である。 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$  が2を超えたり  $1/2$  未満では、ウレア変性ポリエステル (i) の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル (i) 中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常  $100/0 \sim 10/90$  であり、好ましくは  $80/20 \sim 20/80$ 、さらに好ましくは、 $60/40 \sim 30/70$  である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0027】

本発明のウレア変性ポリエステル (i) は、プレポリマー法等により製造される。ウレア変性ポリエステル (i) の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万～1000万、さらに好ましくは3万～100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル (ii) を用いる場合は特に限定されるも

のではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。(i) 単独の場合は、数平均分子量は、通常20000以下、好ましくは1000～10000、さらに好ましくは2000～8000である。20000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

#### 【0028】

(変性されていないポリエステル)

本発明においては、トナーバインダーとして前記プレポリマー(A)とアミン類(B)から生成されたウレア結合で変性されたポリエステル(i)単独使用だけでなく、この(i)と共に、変性されていないポリエステル(ii)をトナーバインダー成分として含有させることもできる。(ii)を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。(ii)としては、前記(i)のポリエステル成分と同様なポリオール(1)とポリカルボン酸(2)との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも(ii)と同様である。また、(ii)は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。(i)と(ii)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i)のポリエステル成分と(ii)は類似の組成が好ましい。(ii)を含有させる場合の(i)と(ii)の重量比は、通常5/95～75/25、好ましくは10/90～25/75、さらに好ましくは12/88～25/75、特に好ましくは12/88～22/78である。(i)の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

#### 【0029】

(ii)のピーク分子量は、通常1000～30000、好ましくは1500～10000、さらに好ましくは2000～8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。(ii)の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10～120、特に好ましくは20～80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii)の酸価は通常1～30、好ましくは5～20である。酸価



を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。また、酸価及び水酸基価がそれぞれこの範囲を越えるものは高温高湿度下、低温低湿度下の環境下において、環境の影響を受けやすく、画像の劣化を招きやすい。

### 【0030】

(マスターバッチ)

本発明では、着色剤を、予め少なくとも樹脂と顔料分散剤と共に、有機溶剤または水の存在下で混練させることによりマスターバッチ化して用いる。顔料分散剤と共にマスターバッチ化することにより、初期的に結着樹脂と着色剤が十分に付着した状態となって分散が効果的に行なわれる条件になるばかりか、分散の安定性も良く、いかなる製造工程を経ても高度な分散状態を保つことができる。得られるトナーは着色剤の分散が良好で、着色剤の分散径が小さく、良好な透明性が得られる。

### 【0031】

混練されるバインダー樹脂としては、ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環

族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

#### 【0032】

前記の結着樹脂と着色剤と顔料分散剤の混合物を予め有機溶剤または水と共に混練させる具体的な方法としては、例えば、結着樹脂、着色剤、顔料分散剤及び有機溶剤を、ヘンシェルミキサー等のブレンダーにて混合した後、得られた混合物を二本ロール、三本ロール等の混練機により、結着樹脂の熔融温度よりも低い温度で混練して、サンプルを得る。また、有機溶剤としては、結着樹脂との溶解性を考慮しながら、一般的なものを使用できるが、特に、アセトン、トルエン、ブタノン等が、着色剤の分散性の面から好ましい。

#### 【0033】

またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と顔料分散剤と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

#### 【0034】

また、マスターバッチ中での着色剤の樹脂への分散をさらに高めるため、公知の顔料分散助剤をさらに加えて混練しても良い。

#### 【0035】

これらの製法によると、得られるカラートナーに含有される着色剤粒子の粒径が小さくなるばかりでなく、該粒子の分散状態の均一性が高くなるため、OHPによる投影像の色の再現性がより一層良くなる。

#### 【0036】

さらに、本発明で得られるトナー中の着色剤の個数平均径は $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下が望ましい。個数平均径が $0.5\mu\text{m}$ より大きいときには、顔料の分散性が充分なレベルには至らず、目的とする透明性は得られない。個数平均粒径が $0.7\mu\text{m}$ 以上の割合が5個数%以下であることが好ましい。

## 【0037】

基本的に  $0.1\mu\text{m}$  より小さい微小粒径の着色剤は、光の反射、吸収特性に悪影響を及ぼさないと考えられる。 $0.1\mu\text{m}$  未満の着色剤の粒子は良好な色再現性と、定着画像を有する OHP シートの透明性に貢献する。一方、 $0.5\mu\text{m}$  より大きな粒径の着色剤が多く存在していると、どうしても OHP シートの投影画像の明るさ及び彩かさが低下する傾向がある。

## 【0038】

さらに、 $0.5\mu\text{m}$  より大きな粒径の着色剤が多く存在していると、トナー粒子表面から着色剤が脱離し、カブリ、ドラム汚染、クリーニング不良といった種々の問題を引き起こしやすい。さらにこのようなトナーを二成分系現像剤として用いるときは、キャリア汚染といった問題も引き起こし、多数枚耐久において安定した画像が得られにくい。当然良好な色再現性も望めないし、均一な帯電性も得られにくい。

## 【0039】

(着色剤)

本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー (10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー (GR、A、RN、R)、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー (G、GR)、パーマネントイエロー (NCG)、バルカンファストイエロー (5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミン BS、パーマネントレッド (F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレット VD、ベルカンファストルビン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルビン GX、パーマネントレッド F5R、ブリリアントカーミン 6B、ポグ

メントスカーレット 3 B、ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F 2 K、ヘリオボルドー B L、ボルドー 10 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラズロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー (R S、B C)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーン B、ナフトールグリーン B、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

着色剤の含有量はトナーに対して通常 1～15 重量%、好ましくは 3～10 重量%である。

#### 【0040】

(顔料分散剤／顔料分散助剤)

本発明の顔料分散剤、顔料分散助剤としては公知のものが全て使用できる。液体中の微粒子の分散を安定化させるには、ポテンシャルエネルギー障壁を高くして粒子同士の接触を防ぐ方法、または粒子同士がファンデルワールス力が働く距離に近づけないように、微粒子表面に吸着した項分子の立体障害的效果を利用する方法がある。本発明における着色剤の分散媒体は結着樹脂を溶解した有機溶剤であるが、このような非水系の分散媒体の場合、誘電率の低さゆえに静電氣的斥力が期待できない。従って、高分子系分散剤を使用するのが好ましい。特に、着色剤表面と強い相互作用を持つ官能基を分子中に持ち、着色剤表面に吸着した後、分散媒体中に溶媒和して広がったセグメントが立体障害的斥力を発揮できるよう

な化学構造であることが好ましい。なかでも、官能基は高分子の末端に持つと効果的であり、市販品のソルスパスなどは好適である。

添加量は着色剤の表面積により異なるが、着色剤に対して 1～30 重量%添加するのが良い。

#### 【0041】

本発明で用いられる顔料分散剤としては、公知の高分子分散剤が使用でき、例えば、ポリエステル樹脂、ポリカプロラクトン樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、(メタ)アクリロイル基を有する感光性モノマー、オリゴマー等の樹脂を分散剤として使用するのが好ましい。さらには、ポリ(メタ)アクリル酸エステルまたはその加水分解物、ポリ酢酸ビニルまたはその部分鹼化物、ポリビニルフェノール、フェノールノボラック樹脂、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロプレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリビニルピロリドン、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはそのハーフエステル、更に(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル等の共重合可能なモノマーから選ばれた重合体も好適に使用できる。トナーの帯電性やトナーバーンダーへの分散性を考慮すると、トナーバインダーと同種の樹脂を用いることが好ましい。

#### 【0042】

また、本発明で用いられる顔料分散助剤としては、顔料と強い相互作用を有するとともに、顔料分散剤とも強い相互作用を有すれば、特に制限はないが、顔料との親和性が高いという点で、顔料と共通の骨格を有する顔料の誘導体または前駆体が好ましい。また、顔料分散剤との相互作用が強いという点で、顔料分散剤との親和性が高い極性官能基を有することが好ましい。顔料分散助剤と顔料分散剤との相互作用は、水素結合による相互作用でも酸-塩基相互作用でもよい。水素結合による相互作用を高めるためには、顔料分散助剤がヒドロキシル基やアミド基等の官能基を有していることが好ましい。また、酸-塩基相互作用を高めるためには、顔料分散剤が酸性官能基を有する場合にはアミノ基等の塩基性官能基を有するものが好ましく、顔料分散剤が塩基性官能基を有する場合にはカルボキ

シル基やスルホネート基等の酸性官能基を有するものが好ましい。

#### 【0043】

(離型剤)

また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000 c p s が好ましく、さらに好ましくは10～100 c p s である。1000 c p s を超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。

トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

#### 【0044】

本発明において、トナーのガラス転移点（T<sub>g</sub>）は通常40～70℃、好ましくは45～65℃である。40℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70℃

を超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。トナーバインダーの貯蔵弾性率としては、測定周波数 20 Hz において 10000 dyne/cm<sup>2</sup> となる温度 ( $T_{G'}$ ) が、通常 100℃ 以上、好ましくは 110～200℃ である。100℃ 未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダーの粘性としては、測定周波数 20 Hz において 1000 ポイズとなる温度 ( $T_{\eta}$ ) が、通常 180℃ 以下、好ましくは 90～160℃ である。180℃ を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_{G'}$  は  $T_{\eta}$  より高いことが好ましい。言い換えると  $T_{G'}$  と  $T_{\eta}$  の差 ( $T_{G'} - T_{\eta}$ ) は 0℃ 以上が好ましい。さらに好ましくは 10℃ 以上であり、特に好ましくは 20℃ 以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 $T_{\eta}$  と  $T_g$  の差は 0～100℃ が好ましい。さらに好ましくは 10～90℃ であり、特に好ましくは 20～80℃ である。

#### 【0045】

(円形度および円形度分布)

本発明におけるトナーは特定の形状と形状の分布を有することが好ましく、平均円形度が 0.94 未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。なお形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を实在粒子の周囲長で除した値である。

#### 【0046】

平均円形度が 0.94～1.00 のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である事が判明した。より好ましくは、平均円形度が 0.98 から 1.00 で円形度が 0.95 未満の粒子が 10% 以下である。この値はフロー式粒子像分析装置 FPIA-2000 (東亜医用電子株式会社製) により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不

純固形物を除去した水 100～150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフォン酸塩を 0.1～0.5 ml 加え、更に測定試料を 0.1～0.5 g 程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約 1～3 分間分散処理を行ない、分散液濃度を 3000～1 万個/ $\mu$ l として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

#### 【0047】

( $D_v/D_n$  (体積平均粒径/個数平均粒径の比))

本発明において、該トナーの体積平均粒径 ( $D_v$ ) が 4～8  $\mu$ m であり、個数平均粒径 ( $D_n$ ) との比 ( $D_v/D_n$ ) が 1.25 以下、好ましくは 1.10～1.25 である乾式トナーにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合において、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用 (攪拌) においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

#### 【0048】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の前記範囲より多いトナーにおいても同様である。

#### 【0049】



逆に、トナーの粒子径が本発明の前記範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径／個数平均粒子径 ( $D_v/D_n$ ) が 1.25 よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

#### 【0050】

(帯電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよいが、有色材料を用いると色の変化が起こるため、無色、白色に近い材料が好ましい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えば、トリフェニルメタン系染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩、及びサリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的には第四級アンモニウム塩のボントロン P-51、オキシナフトエ酸系金属錯体の E-82、サリチル酸系金属錯体の E-84、フェノール系縮合物の E-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体の TP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ PSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー PR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ NEG VP2036、コピーチャージ NX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体である LR-147（日本カーリット社製）、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

#### 【0051】

本発明において帯電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂 100 重量部に対して、0.1～10 重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2

～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させる事もできるし、有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化させてもよい。

#### 【0052】

(樹脂微粒子)

本発明ではトナーに樹脂微粒子を添加する。使用される樹脂微粒子は、水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

#### 【0053】

ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸ーアクリル酸エステル重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体等が挙げられる。

また本発明において、使用される樹脂微粒子は平均粒径5～500nmのものが好ましい。

#### 【0054】

(外添剤)

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒

子径は、 $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの $0.01 \sim 5$ 重量%であることが好ましく、特に $0.01 \sim 2.0$ 重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

#### 【0055】

この他高分子系微粒子、例えばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

#### 【0056】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

#### 【0057】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤を添加してもよく、該クリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が $0.01 \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ のものが好ましい。

## 【0058】

(製造方法)

トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネート (3) を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) を得る。さらに (A) にアミン類 (B) を0～140℃にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。

(3) を反応させる際および (A) と (B) を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤 (トルエン、キシレンなど) ; ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) ; エステル類 (酢酸エチルなど) ; アミド類 (ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど) およびエーテル類 (テトラヒドロフランなど) などのイソシアネート (3) に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル (ii) を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で (ii) を製造し、これを前記 (i) の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

## 【0059】

本発明の静電荷像現像用トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

(水系媒体中でのトナー製造法)

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール (メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど) 、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類 (メチルセルソルブなど) 、低級ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトンなど) などが挙げられる。

## 【0060】

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー (A) か

らなる分散体を、(B)と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル(i)を用いても良い。水系媒体中でウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー(A)と他のトナー組成物である(以下トナー原料と呼ぶ)着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

#### 【0061】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を $2 \sim 20 \mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$ である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 $0.1 \sim 5$ 分である。分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ (加圧下)、好ましくは $40 \sim 98^\circ\text{C}$ である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

#### 【0062】

ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)を含むトナー組成物100重量部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いた

ほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

#### 【0063】

プレポリマー (A) からウレア変性ポリエステル (i) を合成する工程は水系媒体中でトナー組成物を分散する前にアミン類 (B) を加えて反応させても良いし、水系媒体中に分散した後にアミン類 (B) を加えて粒子界面から反応を起こしても良い。この場合製造されるトナー表面に優先的にウレア変性ポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

#### 【0064】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ (アミノエチル) グリシン、ジ (オクチルアミノエチル) グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

#### 【0065】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸グルタミン酸ジナトリウム、3- [オメガフルオロアルキル (C6~C11) オキシ] -1-アルキル (C3~C4) スルホン酸ナトリウム、3- [オメガフルオロアルカノイル (C6~C8) -N-エチルアミノ] -1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル (C11~C20) カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸 (C7~C13) 及びその金属塩、パーフルオロアルキル (C4~C

12) スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる、

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(タイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。

#### 【0066】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

#### 【0067】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

#### 【0068】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフエニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

#### 【0069】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗



するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

#### 【0070】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長及び／又は架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

#### 【0071】

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー（A）100重量部に対する溶剤の使用量は、通常0～300重量部、好ましくは0～100重量部、さらに好ましくは25～70重量部である。溶剤を使用した場合は、伸長及び／又は架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

#### 【0072】

伸長及び／又は架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

#### 【0073】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

#### 【 0 0 7 4 】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

#### 【 0 0 7 5 】

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

#### 【 0 0 7 6 】

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

#### 【 0 0 7 7 】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

#### 【 0 0 7 8 】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカ

ワミクロン社製)、I式ミル(日本ニューマチック社製)を改造して、粉碎エア－圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、クリプトロンシステム(川崎重工業社製)、自動乳鉢などがあげられる。

### 【0079】

(二成分用キャリア)

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200 $\mu$ m程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素－ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1 $\mu$ m以下のものが好ましい。平均粒子径が1 $\mu$ mよりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

### 【0080】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない一成分系の磁性トナー、或いは非磁性トナーとしても用いることができる。

## 【0081】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

## 【0082】

～有機微粒子エマルションの合成～

## 製造例 1

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール RS-30、三洋化成工業製）11 部、スチレン 83 部、メタクリル酸 83 部、アクリル酸ブチル 110 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転／分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75℃まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液 30 部加え、75℃で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液 1〕を得た。〔微粒子分散液 1〕を LA-920 で測定した体積平均粒径は、105 nm であった。〔微粒子分散液 1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T<sub>g</sub> は 59℃であり、重量平均分子量は 15 万であった。

## 【0083】

～水相の調整～

## 製造例 2

水 990 部、〔微粒子分散液 1〕83 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5%水溶液（エレミノール MON-7）：三洋化成工業製）37 部、酢酸エチル 90 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相 1〕とする。

## 【0084】

～低分子ポリエステルの合成～

## 製造例 3

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 319 部、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 449 部、テレフタル酸 243 部、アジピン酸 53 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 7 部を入れ、180℃、常圧で 2 時間反応し、[低分子ポリエステル 1] を得た。[低分子ポリエステル 1] は、数平均分子量 1900、重量平均分子量 6100、T<sub>g</sub> 43℃、酸価 1.1 であった。

#### 【0085】

～中間体ポリエステル及びプレポリマーの合成～

##### 製造例 4

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 682 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 81 部、テレフタル酸 283 部、無水トリメリット酸 22 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した [中間体ポリエステル 1] を得た。[中間体ポリエステル 1] は、数平均分子量 2100、重量平均分子量 9500、T<sub>g</sub> 55℃、酸価 0.5、水酸基価 51 であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル 1] 410 部、イソホロンジイソシアネート 89 部、酢酸エチル 500 部を入れ 100℃で 5 時間反応し、[プレポリマー 1] を得た。[プレポリマー 1] の遊離イソシアネート重量%は、1.53% であった。

#### 【0086】

～ケチミンの合成～

##### 製造例 5

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン 170 部とメチルエチルケトン 75 部を仕込み、50℃で 5 時間反応を行い、[ケチミン化合物 1] を得た。[ケチミン化合物 1] のアミン価は 418 であった。

#### 【0087】

## 〔実施例 1〕

## ～MBの合成～

水 30 部、C. I. Pigment Blue 15:3 (LIONOL BLUE FG-7351:東洋インキ製) 50 部、〔低分子ポリエステル 1〕 50 部、顔料分散剤 (ソルスパース S24000 sc: Avecia 製) 5 部を加え、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。混合物を 2 本ロールを用いて 130℃で 45 分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、〔シアンマスターバッチ 1〕を得た。

## 【0088】

## ～油相の作成～

攪拌棒および温度計をセットした容器に、〔低分子ポリエステル 1〕 378 部、合成エステル WAX 110 部、CCA (サリチル酸金属錯体 E-84:オリエント化学工業) 22 部、酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下 80℃に昇温し、80℃のまま 5 時間保持した後、1 時間で 30℃に冷却した。次いで容器に〔シアンマスターバッチ 1〕 500 部、酢酸エチル 500 部を仕込み、1 時間混合し〔シアン原料溶解液 1〕を得た。

〔シアン原料溶解液 1〕 1324 部を容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコミル、アイメックス社製) を用いて、送液速度 1 kg/hr、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、3 パスの条件で、顔料、WAX の分散を行った。次いで、〔低分子ポリエステル 1〕の 65% 酢酸エチル溶液 1324 部加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、〔シアン顔料・WAX 分散液 1〕を得た。〔シアン顔料・WAX 分散液 1〕の固形分濃度 (130℃、30 分) は 50% であった。

## 【0089】

## ～乳化⇒脱溶剤～

〔シアン顔料・WAX 分散液 1〕 664 部、〔プレポリマー 1〕を 139 部、〔ケチミン化合物 1〕 5.9 部を容器に入れ、TK ホモミキサー (特殊機化製) で 5,000 rpm で 1 分間混合した後、容器に〔水相 1〕 1200 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 rpm で 20 分間混合し〔シアン乳化

スラリー 1] を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[シアン乳化スラリー 1] を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、45℃で4時間熟成を行い、[シアン分散スラリー 1] を得た。

#### 【0090】

～洗浄⇒乾燥～

[シアン乳化スラリー 1] 100部を減圧濾過した後、

①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

②：①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで30分間）した後、減圧濾過した。

③：②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

④：③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行い[シアン濾過ケーキ1]を得た。

[シアン濾過ケーキ1]を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩った後、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、[シアントナー1]を得た。

#### 【0091】

[実施例 2]

～MBの合成～

水30部、C. I. Pigment Red 122 (Magenta R：東洋インキ製) 50部、[低分子ポリエステル1] 50部、顔料分散剤（ソルスパス S24000sc：Avecia 製）8部を加え、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。混合物を2本ロールを用いて130℃で45分混練後、圧延冷却しパルペライザー

で粉碎、[マゼンタマスターバッチ1]を得た。

以下、[シアンマスターバッチ1]を[マゼンタマスターバッチ1]に変えること以外は実施例1と同様にして、[マゼンタトナー1]を得た。

#### 【0092】

[実施例3]

～MBの合成～

水30部、C. I. Pigment Yellow 155 (トナーイエロー3GP:クラリアント製)50部、[低分子ポリエステル1]50部、顔料分散剤(ソルスパスS24000sc:Avecia製)6部を加え、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。混合物を2本ロールを用いて130℃で45分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[イエローマスターバッチ1]を得た。

以下、[シアンマスターバッチ1]を[イエローマスターバッチ1]に変えること以外は実施例1と同様にして、[イエロートナー1]を得た。

#### 【0093】

[実施例4]

～MBの合成～

水30部、カーボンブラック(Printex60:デグサ製)50部、[低分子ポリエステル1]50部、顔料分散剤(ソルスパスS24000sc:Avecia製)4部を加え、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。混合物を2本ロールを用いて130℃で45分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[ブラックマスターバッチ1]を得た。

以下、[シアンマスターバッチ1]を[ブラックマスターバッチ1]に変えること以外は実施例1と同様にして、[ブラックマトナー1]を得た。

#### 【0094】

[実施例5]

～MBの合成～

水30部、C. I. Pigment Blue 15:3 (LIONOL



BLUE FG-7351: 東洋インキ製) 50部、[低分子ポリエステル1] 50部、顔料分散剤 (ソルスパース S24000sc: Avecia 製) 5部、顔料分散助剤 (ソルスパース S5000: Avecia 製) 1.25部を加え、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。混合物を2本ロールを用いて130℃で45分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[シアンマスターバッチ2] を得た。

以下、[シアンマスターバッチ1] を [シアンマスターバッチ2] に変えること以外は実施例1と同様にして、[シアントナー2] を得た。

#### 【0095】

##### [実施例6]

～MBの合成～

酢酸エチル 30部、C. I. Pigment Blue 15:3 (LIONOL BLUE FG-7351: 東洋インキ製) 50部、[低分子ポリエステル1] 50部、顔料分散剤 (ソルスパース S24000sc: Avecia 製) 5部を加え、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で混合し、顔料凝集体中に酢酸エチルが染み込んだ混合物を得た。混合物を2本ロールを用いて130℃で45分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[シアンマスターバッチ3] を得た。

以下、[シアンマスターバッチ1] を [シアンマスターバッチ3] に変えること以外は実施例1と同様にして、[シアントナー3] を得た。

#### 【0096】

##### [比較例1]

～油相の作成～

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル1] 578部、合成エステルWAX 110部、CCA (サリチル酸金属錯体 E-84: オリエント化学工業) 22部、酢酸エチル 947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器にC. I. Pigment Blue 15:3 (LIONOL BLUE FG-7351: 東洋インキ製) 300部、酢酸エチル 500部を仕込み、1時間混合

し〔比較シアン原料溶解液 1〕を得た。

〔比較シアン原料溶解液 1〕 1324 部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度 1 kg/hr、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、3 パスの条件で、顔料、WAX の分散を行った。次いで、〔低分子ポリエステル 1〕の 65% 酢酸エチル溶液 1324 部加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、〔比較シアン顔料・WAX 分散液 1〕を得た。〔比較シアン顔料・WAX 分散液 1〕の固形分濃度（130℃、30 分）は 50% であった。

以下、〔シアン顔料・WAX 分散液 1〕を〔比較シアン顔料・WAX 分散液 1〕に変えること以外は実施例 1 と同様にして、〔比較シアントナー 1〕を得た。

#### 【0097】

〔比較例 2〕

～MB の合成～

水 30 部、C. I. Pigment Blue 15:3 (LIONOL BLUE FG-7351: 東洋インキ製) 50 部、〔低分子ポリエステル 1〕50 部を加え、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。混合物を 2 本ロールを用いて 130℃ で 45 分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、〔比較シアンマスターバッチ 2〕を得た。

以下、〔シアンマスターバッチ 1〕を〔比較シアンマスターバッチ 2〕に変えること以外は実施例 1 と同様にして、〔比較シアントナー 2〕を得た。

#### 【0098】

（評価項目）

（a）粒径

コールターカウンター法によるトナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンター T A - I I やコールターマルチサイザー I I （いずれもコールター社製）があげられる。以下に測定方法について述べる。

#### 【0099】

まず、電解水溶液 100～150 ml 中に分散剤として界面活性剤（好ましく

はアルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1~5ml加えた。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製したもので、例えばISOTON-II(コールター社製)が使用できる。ここで、更に測定試料を2~20mg加えた。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100 $\mu$ mアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出した。得られた分布から、トナーの重量平均粒径(D4)、個数平均粒径を求めた。

#### 【0100】

チャンネルとしては、2.00~2.52 $\mu$ m未満;2.52~3.17 $\mu$ m未満;3.17~4.00 $\mu$ m未満;4.00~5.04 $\mu$ m未満;5.04~6.35 $\mu$ m未満;6.35~8.00 $\mu$ m未満;8.00~10.08 $\mu$ m未満;10.08~12.70 $\mu$ m未満;12.70~16.00 $\mu$ m未満;16.00~20.20 $\mu$ m未満;20.20~25.40 $\mu$ m未満;25.40~32.00 $\mu$ m未満;32.00~40.30 $\mu$ m未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00 $\mu$ m以上乃至40.30 $\mu$ m未満の粒子を対象とする。

#### 【0101】

##### (b) 帯電量

現像剤6gを計量し、密閉できる金属円柱に仕込みブローして帯電量を求めた。トナー濃度は4.5~5.5重量%に調整した。

#### 【0102】

##### (c) 円形度

フロー式粒子像分析装置FPIA-2000(東亜医用電子株式会社製)により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~0.5ml加え、更に測定試料を0.1~0.5g程度加えた。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000~1万個/ $\mu$ lとして前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得た。

## 【0 1 0 3】

## (d) ヘイズ度

リコー製カラー複写機プリテール 5 5 0 を用いて、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$  のトナーが現像されるように調整を行い、転写紙としてリコー製の OHP シート（タイプ PPC-DX）を用い、定着装置のバネ圧を高めニップ幅が 1.6 倍になるように改造し、定着ローラ表面温度が  $160^\circ\text{C}$  のとき OHP モードで画像を出力し、ヘイズ度を、スガ試験機株式会社製の直読ヘイズ度コンピューター HGM-2DP 型により測定した。

## 【0 1 0 4】

このヘイズ度は、曇り度とも言われ、トナーの透明性を示す尺度として測定され、値の低いほど透明性が高く、OHP シートを用いた場合の発色性が良好なものとなるとともに、積層されたトナーの下層の発色が良好となり、色再現範囲の広い画像が得られる。また、良好な発色性を示すヘイズ度の値は、30% 以下が好ましく、特に 20% 以下である場合が好ましい。

## 【0 1 0 5】

## (e) 光沢度

リコー製カラー複写機プリテール 5 5 0 を用いて、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$  のトナーが現像されるように調整を行い、定着装置のバネ圧を高めニップ幅が 1.6 倍になるように改造し、定着ベルト表面温度が  $160^\circ\text{C}$  の時の定着画像サンプルの光沢度を、日本電色工業株式会社製のグロスメーターにより、入射角  $60^\circ$  により計測した。なお、転写紙はリコー製タイプ 6000-70W を用いた。この光沢度は、値の高い程、光沢があり、鮮明で色再現性に優れた画像を得るには、約 10% 以上の光沢度が必要である。フルカラーのコピー画像としては、適度な光沢が好まれ、10~30% 程度が好ましい。

## 【0 1 0 6】

## (f) トナー中の顔料分散径

トナーの超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡（日立社製 H-9000H）を用いて、トナーの断面写真（倍率  $\times 100,000$ ）を撮影することにより行った。この写真から、ランダムに選択した 100 点の顔料部分の分散径から平均値

を求めた。ここで、1粒子の分散径は最長径と最短径の平均とし、また、凝集状態にあるものは凝集体自身を1粒子とした。

#### 【0107】

##### (g) 画像濃度

ベタ画像出力後、画像濃度をX-Rite (X-Rite社製)により測定した。これを各色単独に5点測定し各色ごとに平均を求めた。1.4以上で実用可能レベル。

#### 【0108】

##### (h) 画像粒状性

単色で写真画像の出力を行い、粒状性の度合を目視にて評価した。

#### 【0109】

##### (i) カブリ

転写紙上地肌部のトナー汚れ度合を目視にて評価した。

#### 【0110】

##### (j) トナー飛散

複写機内のトナー汚染状態を目視にて評価した。

#### 【0111】

なお、Ricoh製IPSIO color 8000改造機にて、各トナーを用いて画像面積率5%チャート連続50000枚出力耐久試験を実施する前後に評価項目(b)、実施後に評価項目(h)、(j)の確認を行った。

#### 【0112】

作製したトナーの特性を表1に、評価結果を表2に示す。

実施例のトナーはいずれも、着色剤が細かく均一に分散しており、画像特性も優れていた。比較例1のトナーは着色剤を生顔料のままトナー材料中に添加しているため、着色剤は分散不良で分散径が大きく、画像濃度やヘーズ度、および帯電の安定性が劣っていた。比較例2のトナーは着色剤をマスターバッチ化して添加したものの、顔料分散剤が添加されていないため、やはり特性としては満足のいくものではなかった。

#### 【0113】

【表 1】

	マフターハッチ				顔料分散		粒径		平均円形度
	顔料	顔料分散剤	顔料分散 助剤	ME製 溶媒	分散径 ( $\mu\text{m}$ )	0.7 $\mu\text{m}$ 以上 (個数%)	Dv ( $\mu\text{m}$ )	Dv/Dn	
実施例1	PB153	S24000sc	なし	水	0.45	4.4	5.3	1.19	0.964
実施例2	PR122	S24000sc	なし	水	0.38	4.0	5.1	1.23	0.978
実施例3	PY155	S24000sc	なし	水	0.41	4.2	5.0	1.15	0.973
実施例4	Printex60	S24000sc	なし	水	0.22	2.8	5.5	1.14	0.985
実施例5	PB153	S24000sc	S5000	水	0.38	3.7	5.2	1.21	0.969
実施例6	PB153	S24000sc	なし	酢酸エチル	0.42	4.3	4.9	1.24	0.965
比較例1	PB153	なし	なし	生顔料	0.75	75.0	5.0	1.18	0.971
比較例2	PB153	なし	なし	水	0.63	22.3	5.4	1.22	0.966

【0114】

【表 2】

	光沢度 (%)	へイズ度 (%)	画像濃度	粒状性	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )		カブリ	トナー飛散
					初期	50000枚 出力後	50000枚 出力後	50000枚出力後
実施例1	21	16	1.8	◎	27	21	◎	◎
実施例2	22	14	2.0	◎	24	18	◎	◎
実施例3	25	15	1.9	◎	30	26	◎	◎
実施例4	19	—	2.1	◎	29	17	◎	◎
実施例5	24	18	2.0	◎	28	20	◎	◎
実施例6	23	17	1.9	◎	26	19	◎	◎
比較例1	17	35	1.3	○	18	10	△	△
比較例2	16	28	1.4	○	20	14	○	△

【0115】

## 【発明の効果】

本発明の静電荷像現像用トナーは、長期に渡り帯電安定性に優れ、カブリ、トナー飛散がなく、しかもフルカラー用トナーとして、高画像濃度が得られ、彩度が高く、透明性が良く、耐光性、耐退色性、転写性、及び粒状性に優れる。

また本発明により、上記トナーを含有する現像剤、該トナーを用いる画像形成方法、該トナーを収納したトナー容器、及び該トナーを装填した画像形成装置を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期に渡り帯電安定性に優れ、カブリ、トナー飛散がなく、しかもフルカラー用トナーとして高画像濃度が得られ、彩度が高く、透明性、耐光性、耐退色性、転写性、及び粒状性に優れた静電荷像現像用トナー、該トナーを含有する現像剤、該トナーを収納した容器、該トナーを用いる画像形成方法、装置を提供する。

【解決手段】 有機溶媒中にウレア結合し得る変性されたポリエステル系樹脂を含むトナー組成物を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、この分散液の溶媒を除去、洗浄して得られる、少なくとも着色剤を含むトナーであって、該着色剤は、予め少なくとも樹脂と顔料分散剤と共に混練されたマスターバッチとして添加されたものであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

特願 2002-289090

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日            1990年 8月24日  
   [変更理由]            新規登録  
          住 所            東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
          氏 名            株式会社リコー
  
2. 変更年月日            2002年 5月17日  
   [変更理由]            住所変更  
          住 所            東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
          氏 名            株式会社リコー